



Caratterizzazione Analitica del Sito Marino di Bagnoli

G. Visco, L. Campanella, L. Ribezzi, R. Grossi

Dipartimento di Chimica Università "La Sapienza"

P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma



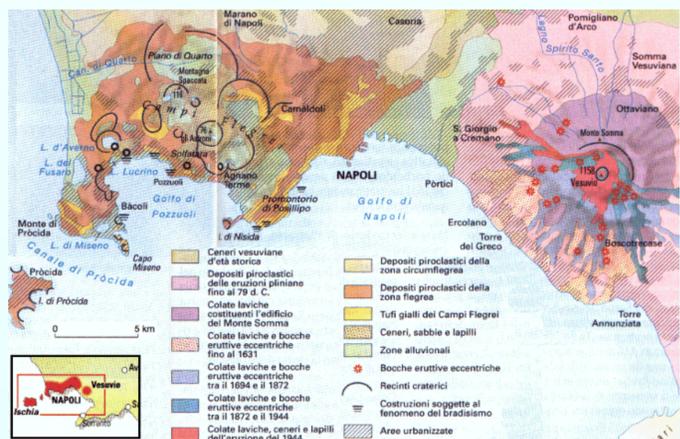
Storia dell'insediamento

Il nome è di origini latine, Balneoli, ed indica la presenza sul territorio di fonti termali, che ne facevano già al tempo dei romani una meta del turismo d'élite della capitale, lo splendido mare, l'ampio litorale, lo splendido golfo ne hanno fatto con Miseno, Ercolano, Vietri, Pompei, mete ricercate dei romani.

La vicina Cuma era già nota ai greci nel VIII secolo a.C. che partivano da Ischia per raggiungerla. La storia industriale dell'area inizia nel 1853, nascono insieme la fabbrica di prodotti chimici, fertilizzanti, Lefevre, ed a ridosso della spiaggia la Vetreria Bournique. Dai primi del 1900 si cercava nel napoletano una zona per far sorgere, inseguendo la rivoluzione industriale, uno stabilimento siderurgico. Nel 1905 inizia la costruzione del primo altoforno e nel 1911 fu inaugurato il primo sito dell'acciaieria che si espanso continuamente nonostante le due guerre ed i bombardamenti americani. Inoltre nel 1927 nasce il primo cementificio che nel 1936 parte la produzione di Eternit (cemento-amianto). Nel 1954 iniziano produzioni diversificate come quella del solfato di rame e nasce la Cementir che riutilizza la loppa di altoforno. L'espansione industriale prosegue fino al 1993, anno in cui l'acciaieria viene chiusa e nel 1996 parte il piano di bonifica.

Si calcola che nell'area di Bagnoli, a metà degli anni 70, erano occupati almeno 10.000 fra operai, tecnici e amministrativi, senza contare il fortissimo indotto.

Geo-morfologia.



Nella figura 1 si può notare come la composizione geologica del sito sia molto complessa. A parte la presenza del grande vulcano, mai sopito, che ha rimodellato tutto il territorio con strati immensi di sedimenti polveri e cenere bisogna tener conto anche del bradisismo e dei fenomeni di vulcanismo molto recenti (vulcano Monte Nuovo, 1538). Nella figura possiamo notare i depositi alluvionali del sito, i depositi di cenere della zona intorno ad Agnano, i tufi gialli ed i depositi piroclastici subsidenti della collina di Posillipo [1].

Il dilavamento meteorico di tufi e depositi a bassa consistenza porta nel bacino gli ioni provenienti dai minerali più facilmente solubili che si sommano al contributo antropico.

Fig. 1. Geomorfologia della bacina vulcanica del golfo Miseno Bagnoli, è evidente la complessità geologica del sito per la presenza di una intensa, e mai sopita, attività vulcanica.

Gli elementi da ricercare, localizzazione, disegno di campionamento

Propedeuticamente all'intervento di analisi delle acque marine antistanti l'ex insediamento siderurgico è necessario individuare degli indicatori chimico-fisici che possono fornire informazioni sulle lavorazioni svolte per circa un secolo nonché sui fenomeni, naturali, di rilascio di minerali dalla costa.

Questa analisi ci permette di individuare i seguenti indici: pH, NH₃, NO₃, Solidi Sospesi (TSS, VSS), Rame, Cadmio, Nichel, Cromo, Piombo e Mercurio come possibili indicatori dei processi di inquinamento e bonifica.

Anche l'individuazione dei punti, nel golfo, che dovevano essere sede di campionamento deve tener conto dell'insediamento industriale precedente e deve comprendere almeno uno o due colonne d'acqua con probabili bassi valori degli analiti sotto indagine.

A tal scopo è stato aggiunto anche un prelievo in una zona completamente diversa, sottocosta nel Porto Nuovo di Ostia, per ottenere una matrice simile come probabile contenuto di analiti ma diversa provenienza. Per il campionamento sono stati riutilizzati i punti con coordinate geografiche simili a quelle di una precedente indagine dell'ICRAM a cui questo gruppo di ricerca ha partecipato.

Una volta individuato il punto geografico, come riportato dalla Fig. 2 mediante "campionamento a scelta ragionata", su di esso è stato applicato un "campionamento sistematico" [2] sulla colonna d'acqua. I prelievi sono stati eseguiti a profondità di 0, 2, 5, 10, 20 metri e fondo. Per tutti i punti con profondità minore di 20 metri il disegno di campionamento è stato mantenuto ove possibile.

Prelievo, tempi e metodi

L'acquisizione dei campioni si è svolta nella settimana 11-15 Marzo 2002. Per il prelievo è stata utilizzata la classica bottiglia Niskin da 6 litri con tutte le precauzioni per evitare una cross-contamination fra i vari livelli, in metri, della colonna d'acqua.

Direttamente in sito per ogni livello di profondità sono stati raccolti tre litri di acqua in bottiglie, nuove, di polietilene, opportunamente pretrattate in laboratorio, che venivano poi conservate a 4 °C. Campioni utilizzati poi per l'analisi della concentrazione dei metalli mediante GF-AAS.

La misura del pH, della temperatura dell'acqua [3], della concentrazione di ammoniaca e nitrati [4] è svolta sul battello per ogni valore di profondità. Per una maggior rappresentatività la stessa aliquota d'acqua prelevata dal corpo idrico è stata divisa, in situ, in varie aliquote nella quantità necessaria allo svolgimento delle misure e delle ripetizioni.

Materiali e metodi

Per la misura del pH e della temperatura un litro di acqua è stato posto in contenitore isolato dall'ambiente e la misura eseguita con sonda biparametrica Hanna Instrument HI98128 pHep5 meter (with internal combine pH glass electrode and electronic temperature sensor). Hanna Instruments Inc., 43180 Business Park Drive, Suite A-200, Temecula, CA 92590, USA.

Dr. G. Visco
visco@uniroma1.it

Per la misura dell'NH₃ disciolto sono stati utilizzati 300 mL di acqua opportunamente tamponata come previsto dal costruttore dell'elettrodo Metrohm 6.0506.010 (gas membrane glass electrode). Metrohm Ltd., CH-9101, Herisau, Switzerland.

Per la misura del NO₃ disciolto sono stati utilizzati altri 300 mL di campione seguendo le indicazioni del costruttore dell'elettrodo Metrohm 6.0504.120 (polymer membrane electrode). Gli elettrodi erano controllati e calibrati, insieme alla sonda pH-temp, la mattina prima di ogni campagna di prelievi.

Ambidue gli elettrodi erano contemporaneamente connessi al Orion EA940 Multi-Channel Benchtop Meter, alimentato dal generatore di bordo. Thermo Electron Corporation, 166 Cummings Center, Beverly, MA 01915, USA.

Per l'estrazione e concentrazione dei metalli pesanti dalla matrice salina è stata utilizzata la tecnica collaudata della preconcentrazione in resina Amberlite XAD-4 sensibilizzata con APDC (ammonium 1-pyrrolidinedicarboxylic acid) [5] a pH controllato, eluzione dei metalli con HNO₃, 4 mol/L. Tutti i reattivi sono Analytic Grade or Extrapure from Merck KGaA, Darmstadt, Germany, EU.

Analisi mediante Varian GTA100 Graphite Furnace Atomic Absorption e Varian SpectraAA 200 Atomic Absorption Spectrophotometer. Varian Inc, 3120 Hansen Way, Palo Alto, CA 94304-1030, USA

Come standard per i metalli sono state prodotte soluzioni a titolo noto partendo da "Certified metal standard solution for atomic spectrometry", della Fluka (Germany).

Per la misura dei solidi sospesi (TSS, VSS) sono stati utilizzati filtri da 0.20 micron in acetato di cellulosa, che garantivano una stabilità fino a 180 gradi centigradi, della FilAlbet S.L., Barcelona, España.

Risultati sperimentali

I risultati ottenuti sono stati raccolti in grafici che mostrano i valori per ogni colonna d'acqua. Sono da evidenziare i casi del nitrato e del mercurio che per molti campioni sono al di sotto del limite di rilevabilità dei metodi utilizzati (L.O.D.: NO₃=434 µg/L, Hg=250 µg/L). Anche per il nichel ed il piombo alcuni campioni mostrano valori minori del L.O.D. L'utilizzo di elettrodi ionoselettivi ha permesso di misurare due importanti parametri in modo veloce ed affidabile direttamente al momento del campionamento [6].

Per i solidi sospesi, oltre ai valori classici a 105 °C e la calcinazione a 550 °C, è stato rilevato anche il valore a 180 °C.

Nelle varie sezioni della figura 3 sono riportati i grafici di tutte e dieci le colonne d'acqua analizzate.

Nella tabella seguente sono stati raccolti tutti i valori statisticamente significativi per le 13 variabili significative, unitamente al L.O.D. calcolato per l'analisi in questione e l'accuratezza ottenuta con la ripetizione del metodo dell'aggiunta standard con materiali di riferimento. Campionamento eseguito dal 11 al 15 marzo 2002. Temperatura, pH, NH₃, NO₃ misurati On-Site, solidi sospesi mediante filtrazione

General statistic values	acid	temp	NH ₃	NO ₃	TSS.105	TSS.180	VSS.550	Cu	Cd	Ni	Cr	Pb	Hg
	pH	C grade	ug/L	ug/L	mg/L	mg/L	mg/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L	ug/L
Limit of Detection	0	0	17	434	0.05	0.05	0.05	20	0.8	25	9	24	250
Accuracy	±0.5%	±0.5%	±1%	±2%	±0.5%	±0.5%	±0.5%	±3%	±4%	±3%	±4%	±3%	±5%
Courts measures	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Smallest value	8.12	13.9	17.89	0	1.74	1.22	1.13	33.3	0.00	0.0	0.0	0.0	0
Arithmetic mean	8.55	14.7	41.94	273	5.92	4.78	4.15	71.8	1.38	88.0	13.7	39.3	193
Largest value	8.78	15.4	143.00	1997	8.38	7.13	6.49	279.5	2.40	314.7	44.3	103.3	484
Standard error of the sample mean	0.02	0.06	3.98	73.12	0.23	0.21	0.21	7.63	0.09	11.29	1.81	4.76	27.21
95% magnitude of the confidence interval	0.05	0.11	7.80	143.32	0.46	0.42	0.41	14.95	0.18	22.13	3.55	9.33	53.34
Most frequently occurring value	8.46	15.0	n.c.	n.c.	6.27	2.61	5.15	33.7	0.00	0.0	0.0	0.0	0
Geometric mean	8.55	14.7	36.81	n.c.	5.64	4.49	3.84	61.5	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Harmonic mean	8.55	14.7	33.37	n.c.	5.24	4.08	3.44	55.0	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Sample standard deviation	0.16	0.39	26.71	490.54	1.57	1.44	1.42	51.18	0.61	75.73	12.14	31.94	182.56
Sample population variance	0.02	0.15	713.46	240625	2.45	2.06	2.01	2619.17	0.37	5735.50	147.37	1020.20	33327.4
Diff% avg/mediana	-0.1	-0.1	3.6	100.0	-6.0	-5.4	-8.0	6.1	-11.2	24.9	15.4	7.2	-32.8
Sample kurtosis	0.08	-0.88	7.63	3.19	0.68	0.24	-0.56	8.52	0.85	2.33	-0.56	-0.93	-1.75
Sample skewness	-0.60	-0.25	2.62	1.93	-1.02	-0.77	-0.39	2.79	-1.11	1.50	0.52	0.32	0.04
1° quartile	8.46	14.4	26.36	0	5.36	4.16	3.21	39.0	0.10	40.1	0.0	0.0	0
Median value in list	8.56	14.7	40.44	0	6.27	5.04	4.48	67.4	1.54	66.1	11.6	36.5	256
3° quartile	8.68	15.0	44.34	459	7.04	5.79	5.30	79.7	1.83	129.5	21.9	61.1	355
Interquartile difference	0.22	0.6	17.98	459	1.68	1.63	2.09	40.7	0.53	89.4	21.9	61.1	355

Conclusioni

La scelta del periodo stagionale di metà marzo permette di evidenziare lo stato del bacino dopo le mareggiate invernali ed il conseguente rimescolamento della colonna d'acqua. La bassa profondità e la composizione sedimentaria sono di certo i principali responsabili della presenza di metalli pesanti nella colonna d'acqua.

Un tipico esempio dell'aumento della concentrazione all'aumentare della profondità è dato dal punto H, centrale al bacino, in cui i solidi sospesi si mantengono costantemente a valori fra 5 ed 8 mg/L ed i metalli crescono linearmente con la profondità. Contrariamente in punto N, poco distante verso il largo, mostra valori fortemente crescenti con la profondità per i solidi sospesi e valori quasi costanti per i metalli.

La semplice rappresentazione grafica non sembra essere sufficiente per la descrizione del bacino. Il grafico di Fig. 4 mostra per esempio un istogramma di due metalli (Cu e Cd che hanno valori sempre diversi da zero) nei loro valori in prossimità del fondo, ordinati per profondità crescente. Analogamente in Fig. 5 per gli stessi punti di prelievo, con lo stesso ordine, sono rappresentati i valori rilevati in superficie. Come possiamo notare non esiste un andamento univoco che sia rappresentativo di tutte le colonne d'acqua analizzate, neppure una facile rappresentazione in funzione della distanza dalla costa.

Un ulteriore sviluppo può essere una analisi chemiometrica dei risultati ottenuti per individuare similarità ed andamenti nelle misure. In conclusione, da questo lavoro mostra che il bacino idrico ha avuto un grande giovamento dalla conversione dell'attività siderurgica ma che comunque è ancora necessaria una attività, almeno annuale, di monitoraggio ambientale. Inoltre sarebbe auspicabile anche una attività di monitoraggio non convenzionale, per esempio con l'analisi dei metalli pesanti in mitili allo scopo coltivati nel bacino, ottenendo con il bioaccumulo dati di lunga durata. Estrapolando i risultati emergono preoccupazioni per lo stato dei sedimenti che certo sconsigliano rimescolamenti voluti o accidentali che potrebbero mobilitare inquinanti attualmente immobilizzati.

Bibliografia

- 1) Napoli e la Campania, Guide d'Italia, Ed. Touring Club, 2002, isbn 88-365-2579-2
- 2) G. Visco, Cenni alla Statistica delle Misure e Campionamento, slide di lezione del Corso di Laurea in Scienze Applicate ai Beni Culturali ed alla Diagnostica per la loro Conservazione, <http://w3.uniroma1.it/chemo/heritage/campionamento/cslide1.html>.
- 3) Hanna Instruments, HI98128 pHep5 meter user manual, 2001
- 4) Metrohm Ltd, NH₃ 6.0506.010 membrane electrode, user manual. Metrohm Ltd, NO₃ 6.0504.120 polymer membrane electrode, user manual, 2000
- 5) Attinti Ramesh, Kurakalva Rama Mohan, Kalluru Seshiah, Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices, Talanta, V. 57, Is. 2, May 16, 2002, pp. 243-252.
- 6) L. Campanella, G. Visco, Determinazione di specie gassose nelle acque. Applicazione del metodo potenziometrico alla determinazione dell'azoto ammoniacale in acque di varia natura, Notiziario Metodi Analitici per le Acque, C.N.R.-I.R.S.A., anno 2, n.4, Ottobre, 1982, pp. 55-56.

